

Schließlich mag noch erwähnt sein, daß wir auch die Wirkung der salpetrigen Säure und des Nitrosylbromids auf aktiven Valin-äthylester, sowie von Ammoniak auf aktiven α -Brom-isovaleriansäure-äthylester untersucht haben, aber noch zu keinem abschließenden Resultat gelangt sind.

489. Joh. Spady: Über die Einwirkung der Säureester auf Chinolinbasen.

(Eingegangen am 28. Juli 1908.)

Wilhelm Wislicenus erhielt aus Chinaldin, Oxalsäureester und Natriumalkoholat die Chinaldin-oxalsäure, $C_9H_6N.CH_2.CO.CO_2H^1$). Im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in der Methylgruppe des Chinaldins schien es mir nicht unwahrscheinlich, daß dies mit Säureestern, wie die primären Amine, ohne Kondensationsmittel reagieren könnte, indem Ketonderivate des Chinaldins, nach der Gleichung

$$C_9H_6N.CH_3 + CH_3O.CO.R = C_9H_6N.CH_2.CO.R + CH_3.OH,$$

entstehen müßten.

Zu den ersten Versuchen wählte ich den Salicylsäure-methylester. Beim Erhitzen desselben mit Chinaldin trat bei 180° zwar die Reaktion ein, aber der Verlauf derselben war ein anderer, als der erwartete: es wurden nicht das Keton $C_9H_6N.CH_2.CO.C_6H_4.OH$ und Methylalkohol, sondern ein Chinaldinfarbstoff $C_{72}H_{20}N_2$, Phenol und Kohlensäure erhalten. Methylalkohol oder Wasser entstanden bei der Reaktion nicht. Die Reaktion verlief demnach analog jener zwischen Salicylsäurealkylestern und primären und sekundären Aminen²⁾, bei welcher Alkylamine, Kohlensäure und Phenol entstehen, aber mit dem Unterschied, daß hier gleichzeitig Kondensation zweier Chinaldinmoleküle stattfindet.

Dieser unerwartete Verlauf der Reaktion veranlaßte mich, einerseits die Einwirkung verschiedener Säureester — Salicylsäure-amyloxyester, Salicylsäure-phenylester, Benzoesäure-methylester und Oxalsäure-äthylester — auf Chinaldin und andererseits ver-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1479 [1897].

²⁾ Alfr. Tingle, Chem. Zentralbl. 1901, I, 684.

schiedener Chinolinbasen — Chinolin, β -Naphthochinaldin und *o*-Oxy-chinolin — auf Salicylsäure-methylester zu untersuchen.

Bei allen diesen Versuchen trat Reaktion ein, welche an dem Farbenwechsel der Mischungen leicht zu beobachten ist, mit Ausnahme des *o*-Oxychinolins, das, mit Salicylsäuremethylester längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, keine Veränderung zeigte, was um so merkwürdiger ist, weil das Chinolin sehr leicht und bei ca. 190—200° sogar ziemlich stürmisch reagiert. Auch das β -Naphthochinolin reagiert erst beim Siedepunkt des Methylesters der Salicylsäure sehr langsam. — Aber nur aus den Reaktionsprodukten des Salicylsäuremethylesters mit Chinaldin und Chinolin konnte je ein Körper in reichlicher Ausbeute und in reiner Form, dann noch aus demjenigen des Benzoesäuremethylesters mit Chinaldin in sehr geringer Menge ein gelber kristallinischer Farbstoff isoliert werden.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Salicylsäuremethylester und Chinaldin ist ein wesentlich anderer, als der zwischen ersterem und Chinolin: Mit Chinaldin beginnt die Reaktion bei 175—180° und verläuft auch bei 250° ziemlich langsam. Das Reaktionsprodukt enthält neben wenig harziger Substanz unverändertes Chinaldin, Phenol und den gelben sauerstofffreien Farbstoff $C_{22}H_{20}N_2$. Mit Chinolin dagegen beginnt die Reaktion bei 150°, bei 180—190° verläuft sie ziemlich stürmisch. Erhitzt man über 190°, so wird die Reaktion so lebhaft, daß sie auch nach der Entfernung der Wärmequelle noch längere Zeit unter lebhafter Kohlensäureentwicklung fort dauert. Das Reaktionsprodukt enthält neben viel Harz unverändertes Chinolin, Phenol und einen sauerstoffhaltigen Körper, $C_{20}H_{22}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, welcher in seinen Eigenschaften ganz verschieden ist von dem Farbstoff aus Chinaldin.

Der Farbstoff aus Chinaldin ist unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien, die ihn, ebenso wie Zinn und konzentrierte Salzsäure, beim Erwärmen nicht verändern. Dagegen ist der Körper aus Chinolin löslich in Wasser und Alkalien. Wird die klare alkalische Lösung erwärmt, so bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, der an der Luft schnell gelb wird und anscheinend verharzt. Aus der farblosen, dem Niederschlag abfiltrierten Lösung scheidet sich nach dem Einengen auf Zusatz von Salzsäure reine Salicylsäure aus. Mit Zinn und konzentrierter Salzsäure wird der Körper $C_{20}H_{22}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ beim Erwärmen entfärbt.

Bei der Entstehung des gelben Farbstoffes aus Chinaldin ist der Chinolinkern unverändert geblieben, dagegen kann der Körper aus Chinolin nur entstanden sein, indem der Chinolinkern teilweise zerstört wurde.

I. Chinaldin und Salicylsäure-methylester.

72 g Chinaldin und 42 g Salicylsäuremethylester wurden in einem Würzschen Destillierkolben 5 Stunden auf 200—220° erhitzt. Während der ganzen Zeit entwickelte sich ein regelmäßiger Strom reiner Kohlensäure, die sich restlos in Kalilauge auflöste. Nach etwa 2 Stunden begann tropfenweise eine nach Phenol riechende Flüssigkeit überzugehen, die am Schlusse der Reaktion 40 g betrug.

Der im Kolben verbliebene Teil erstarrte beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse, welche, wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht, einen fast analysenreinen, gelben, krystallinischen Körper — 20 g — lieferte. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem und siedendem Alkohol und Äther, leichter löslich in siedendem Benzol und leicht löslich in verdünnter Essigsäure. Die Lösungen, besonders in Alkohol, Benzol und Äther, fluorescieren blaugrün. Mit Salzsäure und Schwefelsäure gibt er in Wasser schwer lösliche, krystallinische Salze. Das salpetersaure Salz scheidet sich aus essigsaurer oder salzsaurer Lösung der Base beim Versetzen mit Salpetersäure als zähe, harzartige, gelbe Masse ab, die nach einigen Tagen fest wird. Die essigsaurer, sowie die salzsauren Lösungen des Körpers geben mit Pikrinsäure und chromsaurem Kalium unlösliche Niederschläge. Das Zinndoppelsalz der Base ist unlöslich in konzentrierter Salzsäure, löslich aber in verdünnter Salzsäure, sowie in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper zu einer gelben, blaugrün fluorescierenden Lösung, die beim Erhitzen auf 190° ihre Farbe nicht verändert; erhitzt man nur bis auf 100—130°, so wird durch Wasser der unveränderte Körper gefällt; erhitzt man aber auf 190°, so wird mit Wasser dessen Sulfosäure, die sich leicht in Alkalien löst, ausgeschieden.

Der Körper ist ein Farbstoff. Ausfärbungen auf Seide und tannierter Baumwolle, welche freundlichst von den »Farbwerken« v. M., L. & B. — denen ich auch hier meinen besten Dank für das freundliche Entgegenkommen ausspreche — ausgeführt wurden, zeigen, daß derselbe in Nuance und Waschechtheit dem Chinaldingelb gleicht.

Um den Farbstoff analysenrein zu erhalten, habe ich ihn wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus Benzol umkrystallisiert. Die Krystalle — kleine, mikroskopische Prismen aus Benzol, sowie aus Alkohol — schmolzen scharf bei 190—191°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Farbstoffs lieferte folgende Zahlen:

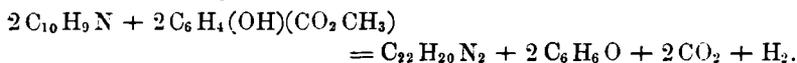
0.2609 g Sbst.: 0.8067 g CO₂, 0.1662 g H₂O. — 0.3266 g Sbst.: 1.0149 g CO₂, 0.1841 g H₂O. — 0.3190 g Sbst.: 23.2 ccm N (18.5°, 772 mm). — 0.2370 g Sbst.: 17.8 ccm N (18.5°, 772 mm).

C₂₂H₂₀N₂. Ber. C 84.62, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 84.33, 84.75, » 7.07, 6.26, » 8.54, 8.81.

Molekulargewichtsbestimmung (Apparat nach Beckmann): 0.3710 g Sbst., Lösungsmittel Benzol 20.82 g, Siedepunktserhöhung 0.150°. Molekulargewicht gef. 313.3, ber. für $C_{22}H_{20}N_2$ 312.

Demnach entsteht der Farbstoff durch Kondensation von zwei Molekülen Chinaldin und zwei Methyl aus dem Salicylsäuremethylester nach der Gleichung:



Mit dieser Reaktion stimmt auch die Zusammensetzung der 40 g überdestillierten Flüssigkeit überein. Sie wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, dann mit Wasserdampf behandelt und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, mit Ätzkali getrocknet, lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 12 g Chinaldin vom Sdp. 240–245°. Ein Teil — der Rest, etwa die Hälfte, ging durch Zerbrechen des Kolbens verloren — der alkalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 10 g Phenol vom Sdp. 175–180°, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Flüssigkeit bestand demnach aus ca. 12 g Chinaldin und 20–28 g Phenol. 42 g Salicylsäuremethylester müssen bei der Zersetzung in Phenol, Kohlensäure und Methyl theoretisch 26 g Phenol liefern.

II. Chinolin und Salicylsäure-methylester.

16 g Chinolin und 17 g Salicylsäuremethylester wurden, wie beim Chinaldin angegeben, 4 Stunden auf 180° erhitzt. Neben reiner Kohlensäure entwickelte sich noch ein widerlicher, an faules Fleisch erinnernder Geruch. Das Reaktionsprodukt, welches stark nach Phenol roch, wurde noch heiß in 50 ccm Alkohol gelöst und nach dem Erkalten filtriert. Auf dem Filter blieb ein durch Harz verunreinigter, krystallinischer Körper, der wiederholt aus Alkohol, sowie aus Alkohol + Pyridin, dann wieder aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schließlich in feinen, glänzenden, filzigen, orangefarbenen Nadelchen erhalten wurde, welche unter dem Mikroskop als einheitliche Prismen erschienen. Bei 281–282° sintern die Krystalle zusammen; wird höher erhitzt, so schmelzen sie unter Zersetzung.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0.3182 g Sbst.: 0.8452 g CO_2 , 0.2055 g H_2O . — 0.2376 g Sbst.: 17.8 ccm N (20.6°, 742 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 72.51, H 6.95, N 8.46.

Gef. » 72.44, » 7.18, » 8.36.

Die lufttrockne Substanz enthält mehr als ein halbes Molekül Wasser, welches teilweise schon im warmen Zimmer und leicht im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht; im kälteren Zimmer nimmt sie zwar wieder Feuchtig-

keit auf, bleibt aber immer ganz trocken. Eine Wasserbestimmung bei 105° ergab:

0.3494 g Sbst.: Gew. nach dem Trocknen 0.3340 g, Verlust 0.0154 g H₂O.
 $C_{20}H_{22}N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 5.16. Gef. H₂O 4.41.

Der neue Körper ist fast unlöslich in kaltem und heißem Äther, Benzol und Benzin, löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und leicht löslich in heißem Alkohol. Die schwefelsauren und salzsauren Salze sind schwer löslich in kaltem und heißem Wasser und verdünnten Säuren. Das salpetersaure Salz wird aus der wäßrigen Lösung ölig gefällt und erstarrt auch bei mehrtägigem Stehen unter Wasser nicht. Kaliumchromat gibt einen fast unlöslichen Niederschlag aus den wäßrigen oder salzsauren Lösungen des Körpers. Die Lösungen des Körpers, besonders in Alkohol und Benzol, fluorescieren grün.

Die Reaktion zwischen Chinolin und Salicylsäuremethylester ist allem Anschein nach eine komplizierte, und es scheint, daß sie unter Bildung verschiedener Substanzen, je nachdem die Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien gewählt wurden, und der Temperatur, bei der operiert wird, verläuft. So wurden aus einer Mischung im Verhältnis von 1 Mol. Chinolin und 2 Mol. Salicylsäuremethylester bei 160—170° blaßgelbe Krystalle erhalten, die aber mindestens aus zwei verschiedenen Substanzen bestanden, welche bis jetzt nicht getrennt werden konnten.

Der harzige Rückstand aus dem alkoholischen Filtrat wurde mit Wasserdampf behandelt, bis alle flüchtigen Produkte abdestilliert waren, dann mit Wasser ausgekocht. Der wäßrige Auszug schied nach dem Einengen gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren sich identisch mit dem oben beschriebenen Körper erwiesen. Der Rest des wäßrigen Auszugs wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten gestand die alkoholische Lösung zu einer leimähnlichen Gallerte, die auch nach Wochen unverändert blieb. Beim langsamem Verdunsten oder durch Eindampfen auf dem Wasserbad bleibt eine gelbbraune, spröde Masse zurück, die sich in Alkohol wieder zu einer Gallerte löst. Äther scheidet aus der alkoholischen Lösung gelbe, amorphe Flocken aus.

Es sei hier noch erwähnt, daß Salicylsäurephenylester mit Chinaldin ein Produkt liefert, das sich teilweise in konzentrierter Salzsäure löst. Wird die schwach gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, so entsteht nach kurzer Zeit ein voluminöser, roter Niederschlag, der sich nach dem Trocknen schwer in Alkohol und Benzol mit violetter Farbe löst. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Verdunsten der Lösungsmittel der Körper wieder in amorpher Form aus. Die Ausbeute ist so gering, daß er bis jetzt in reiner Form nicht erhalten wurde.

Diese Arbeit, die 1904 begonnen, aber durch Berufspflichten unterbrochen wurde, ist größtenteils in dem Analytischen und Physikalischen Laboratorium der Universität zu Moskau ausgeführt; ich spreche den HHrn. Professoren A. Sabanojeff und J. Kablukoff meinen tiefgefühlten Dank aus für deren freundliches Entgegenkommen, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Moskau, den 23. Juli 1908.

490. A. Michael und O. D. E. Bunge: Über den stereochemischen Verlauf der Addition von Chlor zu Crotonsäure.

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

Bekanntlich zeigte Stohmann¹⁾, daß die labile Form bei Stereoisomeren die größere Verbrennungswärme besitzt, und daß bei stellungsisomeren Säuren dasselbe für die Form mit dem größten elektrischen Leitungsvermögen der Fall ist. Der eine²⁾ von uns hat darauf hingewiesen, daß das gleiche Verhältnis zwischen Wärmewert und Leitungsvermögen auch bei ungesättigten stereoisomeren Säuren vorkommt³⁾, und gezeigt²⁾, wie unter Voraussetzung des Kekulé'schen Doppelmoleküls⁴⁾ und der Annahme, daß die freie chemische Energie mit deren Verbrennungswärme zunimmt, eine große Anzahl stereoisomerer Reaktionen, die nach den üblichen Vorstellungen schwierig oder nicht verständlich sind, durch Berücksichtigung der Energieverhältnisse erklärt werden können. Nach diesen Vorstellungen sind Stereoisomere, je nach ihrem Energiegehalt in zwei Gruppen zu teilen: einerseits labile, an Energie reichere, maleinoide Derivate, andererseits stabile, an Energie ärmere, fumaroide Derivate.

Dem Entropiesgesetz gemäß muß jedes System zu derjenigen Anordnung streben, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. **40**, 357; **46**, 530.

²⁾ A. Michael, Amer. Chem. Journ. **39**, 1.

³⁾ Bei den stereoisomeren α -Bromzimsäuren lag anscheinend eine Ausnahme von dieser Regel vor; denn nach Ostwald (Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 278) kommt der fumaroiden eine viel größere Affinitätskonstante als der maleinoiden Säure zu. Es liegt aber ein irrümlicher Schluß vor, da die experimentellen Ergebnisse Ostwalds gerade das entgegengesetzte Verhältnis beweisen; vergl. Amer. Chem. Journ. **39**, 9 Anmerk. 2.

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 4028 [1901].